

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018237

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-246954  
Filing date: 26 August 2004 (26.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   8 月 2 6 日  
Date of Application:

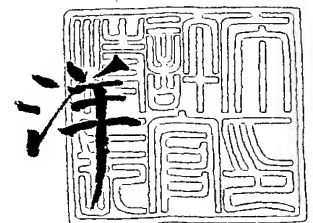
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 2 4 6 9 5 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 2 4 6 9 5 4 ]

出      願      人            ニ ッ タ 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):            井 上   眞 一

2 0 0 5 年   1 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P04NT002  
【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特許出願  
【提出日】 平成16年 8月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08C 19/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 奈良県大和郡山市池沢町 1 7 2 ニッタ株式会社奈良工場内  
    【氏名】 西尾 智博  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県常滑市千代ヶ丘 5 丁目 1 番地  
    【氏名】 井上 眞一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000111085  
    【氏名又は名称】 ニッタ株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 303062093  
    【氏名又は名称】 井上 眞一  
【代理人】  
    【識別番号】 100101362  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 後藤 幸久  
    【電話番号】 06-6242-0320  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 053718  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0015698  
    【包括委任状番号】 0317147

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

天然ポリイソプレノイドを水素添加したゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤。

**【請求項 2】**

ゴム状重合体が、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子である請求項 1 記載の樹脂改質剤。

**【請求項 3】**

ゴム状重合体における天然ポリイソプレノイドの水素添加率が 5 0 % 以上である請求項 1 又は 2 記載の樹脂改質剤。

**【請求項 4】**

ゴム状重合体の重量平均分子量が 2 0 万以上であり、且つ分子量分布が 2 . 0 以上である請求項 1 ~ 3 の何れかの項に記載の樹脂改質剤。

**【請求項 5】**

樹脂と請求項 1 ~ 4 の何れかの項に記載の樹脂改質剤とを含む樹脂組成物。

**【請求項 6】**

樹脂 1 0 0 重量部に対して樹脂改質剤を 0 . 1 ~ 1 0 0 重量部含む請求項 5 記載の樹脂組成物。

**【請求項 7】**

請求項 5 又は 6 記載の樹脂組成物からなる成形品。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂改質剤及び該樹脂改質剤を含む樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は樹脂改質剤、該樹脂改質剤を含む樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなる成形品に関する。より詳細には、天然ポリイソプレノイドを水素添加によって飽和度を高めることにより構造変性して得られるゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤と、樹脂及び該樹脂改質剤とを含む樹脂組成物、並びに該樹脂組成物からなる成形品に関する。前記樹脂組成物は、バンパー、ダッシュボード、ラジエーターグリル、サイドモールなどの自動車内外装部品、エアコン、テレビなどの家電製品内外装部品、パソコン、デジタルカメラ、携帯電話などの電子機器内外装部品などの耐熱性、耐候性、耐衝撃性を必要とする樹脂成形品等に使用できる。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン樹脂 (PP) やポリエチレン樹脂 (PE) などの汎用プラスチックは、その多様な機械特性と成形加工性、高いコストパフォーマンス及び易リサイクル性を持つため、様々な分野で広く利用されている。また近年サトウキビやトウモロコシなどの植物を原料としているポリ乳酸などのバイオプラスチックが、環境面で注目されている。しかしながら、これらのプラスチック製品に対しては、更なる製品の軽量化が求められ、より高い耐衝撃性及び剛性が求められている。

【0003】

従来、樹脂の耐衝撃性を改良する試みが数多く行われている。例えば、特開平 7-330964 号公報には非晶性樹脂へのスチレン系エラストマーの添加、特開平 11-293058 号公報にはポリプロピレンへのオレフィン系共重合体の添加、特開昭 61-19652 号公報にはポリアセタール樹脂への熱可塑性ポリウレタンの添加、特開 2004-143315 号公報にはポリ乳酸への天然ゴムの添加が提案されている。しかし、スチレン系エラストマーの添加ではスチレンを含有することから、耐候性が十分でなく、また環境配慮の点から適当でない。また、オレフィン系共重合体および熱可塑性ポリウレタンの添加では、低温での耐衝撃性が十分でない。さらに、天然ゴムの添加では耐候性及び成形外観が劣るという問題がある。

【0004】

一方、天然ポリイソプレノイドはヘベアブラジリエンス種 (ヘベア種ゴムノキ) の樹木から採取される天然ゴムに代表される、ある種の植物やキノコが生合成により作り出すイソプレン単位 ( $C_5H_8$ ) で構成される重合体の総称である。天然ポリイソプレノイドは、ヘベア種ゴムノキの他に、トチュウ、インドゴムノキ、チチタケなど、多くの植物やキノコが作り出すことが知られている。最近の環境対応の社会的要求の高まりより、植物由来のこれらの材料を有効に利用することに関する研究が盛んに行われ、植物の生合成機構の解明およびバイオテクノロジーの進歩とともに、今後広く使用されるようになることが期待されている。

【0005】

【特許文献 1】 特開平 7-330964 号公報

【特許文献 2】 特開平 11-293058 号公報

【特許文献 3】 特開昭 61-19652 号公報

【特許文献 4】 特開 2004-143315 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

かかる状況の中、本発明の目的は、樹脂に、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性及び優れた成形外観を付与できる、環境に配慮した植物を原料とする樹脂改質剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、樹脂本来の特性を損なうことなく、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性又は優れた成形外観が付与された樹脂組成物及び成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、天然ポリイソプレノイドを水素添加して得られるゴム状重合体を樹脂に添加すると、樹脂に対して、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性、優れた成形外観を付与できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、天然ポリイソプレノイドを水素添加したゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤を提供する。

【0009】

ゴム状重合体は、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子であってもよい。ゴム状重合体における天然ポリイソプレノイドの水素添加率は50%以上であるのが好ましい。ゴム状重合体としては、重量平均分子量が20万以上であり、且つ分子量分布が2.0以上であるのが好ましい。

【0010】

本発明は、また、樹脂と前記の樹脂改質剤とを含む樹脂組成物を提供する。

【0011】

この樹脂組成物において、樹脂改質剤の含有量は樹脂100重量部に対して0.1～100重量部程度であるのが好ましい。

【0012】

本発明は、さらに、前記樹脂組成物からなる成形品を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の樹脂改質剤によれば、環境に配慮した植物を原料とし、樹脂に、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性、優れた成形外観等を付与できる。

また、本発明の樹脂組成物及び成形品は、樹脂本来の特性を損なうことなく、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性、優れた成形外観等が付与されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の樹脂改質剤は天然ポリイソプレノイドを水素添加したゴム状重合体又はその変性体からなる。天然ポリイソプレノイドとしては、イソプレン単位( $C_5H_8$ )を構成単位とする重合体であれば特に限定されないが、代表的な例として、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ等の植物由来のポリイソプレノイド、チチタケなどのラクタリウス(Lactarius)属キノコ等のキノコ由来のポリイソプレノイドが挙げられる。水素添加に際しては、天然ポリイソプレノイドは、植物やキノコから抽出又は採取したものをそのまま用いてもよく、それを適当な手段で精製したものをを用いてもよい。

【0015】

天然ポリイソプレノイドの水素添加反応は、例えば、天然ポリイソプレノイドを適当な溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させることにより行われる。天然ポリイソプレノイドのラテックスを、水素化触媒の存在下で水素と反応させてもよい。前記溶媒としては、天然ポリイソプレノイドを溶解又は分散可能であって反応を阻害しないものであればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；水；これらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒の使用量

は、攪拌操作等が円滑に行えるような量であればよいが、一般には、原料として用いる天然ポリイソプレノイド1重量部に対して10~200重量部、好ましくは15~60重量部程度である。なお、天然ポリイソプレノイドは溶媒に完全に溶解していてもよく、分散状態であってもよい。

#### 【0016】

反応で使用する水素化触媒としては、炭素-炭素二重結合の水素添加に一般に用いられる均一系又は不均一系触媒を用いることができる。均一系触媒としては、例えば、 $RhCl(PPh_3)_3$ 等のロジウム錯体触媒などの金属錯体触媒（特に、周期表第8族、第9族又は第10族金属元素を含む錯体触媒）；カルボン酸ニッケル-トリアルキルアルミニウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウムなどの金属塩（特に、周期表第8族、第9族又は第10族金属元素を含む金属塩）などが挙げられる。また、不均一系触媒としては、例えば、 $Pd/CaCO_3$ 等のパラジウム触媒などの固体触媒（特に、周期表第8族、第9族又は第10族金属元素を含む触媒活性成分を担体に担持した触媒）などが用いられる。触媒の使用量は、触媒の種類等によっても異なるが、一般には、原料として用いる天然ポリイソプレノイドに対して0.01~30重量%、好ましくは0.1~20重量%程度である。

。

#### 【0017】

反応温度は、触媒の種類等によって異なるが、例えば、前記金属錯体触媒などを用いる場合には、例えば50~80℃、好ましくは60~80℃、さらに好ましくは65~75℃程度の範囲から選択できる。反応温度が高すぎると、ゴムのゲル化や分子切断（低分子量化）などの副反応が多く進行し、所望の特性（機械的強度や熱的特性）を付与しうる樹脂改質剤に適したポリマーを得ることが困難になる。例えば、反応温度を90℃以上にすると、24時間の反応で重量平均分子量は18万まで低下し、樹脂の機械的強度を高める機能が低下する。また、反応温度を100℃以上にすると、ゲル化が著しく起こり、ゴムとして後の加工を行うことができなくなる。反応温度が低すぎると反応速度が低下し、生産性の点で不利である。

#### 【0018】

反応圧力としては、反応効率、操作性、装置のコスト等を考慮して適宜選択でき、触媒の種類や反応温度等によっても異なるが、例えば前記金属錯体触媒などを用いる場合には、通常0.1~15MPa、好ましくは2~10MPaである。反応時間は、反応温度や反応圧力に応じて適宜選択できる。

#### 【0019】

反応系に水が存在すると、触媒活性が低下する場合があるので、反応の前（触媒添加前）に、予めモレキュラーシーブ等の脱水剤を用いて系内の水分を除去しておいてもよい。反応は、水素の存在下又は水素の流通下で行われ、反応方式は、バッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方式も採用できる。

#### 【0020】

反応終了後、反応で生成したポリマー（天然ポリイソプレノイド水素添加物；ゴム状重合体）は、沈殿、再沈殿、濾過、洗浄、乾燥等の精製手段により精製、単離できる。

#### 【0021】

ゴム状重合体における天然ポリイソプレノイドの水素添加率は、好ましくは50%以上、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは90%以上（中でも95%以上）である。水素添加率が高いほど、樹脂改質剤として用いたとき、該樹脂の耐熱性、耐老化性、耐候性、耐摩耗性を向上させることができる。なお、水素添加率 $r$ は原料である天然ポリイソプレノイド中の炭素-炭素二重結合の水素添加された割合 $[r = (D_0 - D) / D_0 \times 100 (\%) ]$ ； $D_0$ は天然ポリイソプレノイド中の炭素-炭素二重結合の量（mol/g）、 $D$ は反応後の水素添加物中の炭素-炭素二重結合の量（mol/g）であることを示す。本明細書では、天然ポリイソプレノイド中の炭素-炭素二重結合の量 $D_0$ は、便宜上、イソプレンのホモポリマーと仮定した場合の値を採用する。反応後の水素添加物中の炭素-炭素二重結合の量 $D$ は、 $^1H-NMR$ 又はヨウ素価測定により求めることができる。なお

、水素添加された部位は、通常エチレン-プロピレン共重合構造を有している。

#### 【0022】

ゴム状重合体の重量平均分子量は、例えば20万以上（20万～300万程度）、好ましくは40万以上（40万～300万程度）、さらに好ましくは60万以上（60万～300万程度）である。重量平均分子量が小さすぎると、被改質樹脂に対する物理的強度の付与効果が小さくなる。なお、前述のように、水素添加反応の反応温度が高すぎると、重量平均分子量が小さくなる。

#### 【0023】

ゴム状重合体の分子量分布  $[M_w \text{ (重量平均分子量)} / M_n \text{ (数平均分子量)}]$  は、用途や所望する特性に応じて適宜選択できる。該分子量分布は、例えば2.0以上（2.0～7.0程度）、好ましくは2.3以上（2.3～7.0程度）、さらに好ましくは2.6以上（2.6～7.0程度）である。分子量分布が小さすぎると、樹脂改質剤として用いる際、樹脂組成物の加工性及び耐衝撃性が低下し、好ましくない。なお、水素添加反応の反応温度が高すぎると、高分子量側のポリマーが切断されやすくなり、分子量分布が小さくなる。

#### 【0024】

前記ゴム状重合体の変性体としては、例えば、グラフト変性体、エポキシ化変性体、カルボキシル化変性体などが挙げられる。前記グラフト変性体は、例えば、ゴム状重合体とグラフト可能な単量体とを乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの慣用の重合に付することにより得ることができる。

#### 【0025】

グラフト可能な単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有単量体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有単量体；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有単量体；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸モノアミド等のアミド系単量体；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有単量体などが挙げられる。グラフト可能な単量体の量は、ゴム状重合体100重量部に対して、例えば0.1～1000重量部、好ましくは1～200重量部、さらに好ましくは5～100重量部程度である。

#### 【0026】

重合の際には、重合の種類に応じて、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤等を使用できる。重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤は慣用のものを使用できる。重合方法は特に限定されず、一括添加法、逐次添加法等の慣用の方法を採用できる。

#### 【0027】

本発明のゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤の形状及び形態は、特に限定されず、粉粒状、塊状、ペレット状等の何れであってもよい。これらの形状及び形態は慣用の方法により形成できる。樹脂改質剤には適宜な添加剤が添加されていてもよい。

#### 【0028】

本発明の樹脂組成物は樹脂と前記樹脂改質剤とを含む。前記樹脂には、天然物系ポリマー樹脂、微生物合成系ポリマー樹脂、化学合成系ポリマー樹脂が含まれる。天然物系ポリマー樹脂としては、植物や動物等に含まれるポリマー又はその誘導体であれば特に限定されず、例えば、キトサン、リグニン、デンプン、ニトロセルロース、アセチルセルロース、グラフト化セルロースなどが挙げられる。微生物合成系ポリマー樹脂としては、微生物が産生するポリマー又はその誘導体であれば特に限定されず、例えば、ポリヒドロキシブチレート、及びその誘導体などが例示される。化学合成系ポリマー樹脂としては、化学的に合成されるポリマーであれば特に限定されず、例えば、ポリプロピレンやポリエチレン等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレ



ンサルファイド、ポリサルホン等の熱可塑性樹脂（汎用或いはエンジニアリングプラスチック）；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂；ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエステルアミド、ポリビニルアルコール等の生分解性を有するポリマー樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

#### 【0029】

前記樹脂と樹脂改質剤との比率は用途や所望する特性に応じて適宜選択できる。一般には、樹脂改質剤の量は、樹脂100重量部に対して0.1～100重量部程度であり、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは2～50重量部程度である。樹脂改質剤の量が少なすぎると樹脂の改質効果が小さく、逆に多すぎると樹脂の有する特性が低下しやすくなる。

#### 【0030】

本発明の樹脂組成物には必要に応じて種々の添加剤を添加できる。該添加剤としては、例えば、タルク、ウォラストナイト、シリカ、カオリン、クレー、カーボンブラックなどのフィラー；紫外線吸収剤；酸化防止剤；脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、金属石鹸などの滑剤；染料；安定剤；可塑剤などが挙げられる。

#### 【0031】

本発明の樹脂組成物は、例えば、前記樹脂、樹脂改質剤、及び必要に応じて添加剤を、バンバリーミキサー、インターミックスなどの密閉式混練機、一軸押出成形機、二軸押出成形機等のせん断力によって材料を混合できる装置を用いて、均一に混合又は混練することにより製造できる。混合又は混練の温度、時間は、例えば用いた樹脂の融点等を考慮して、均一に混合できる条件を適宜選択できる。混合又は混練の際の添加順序は特に限定されない。例えば、予め前記樹脂改質剤を混練機等で混練し、樹脂改質剤が可塑化した後、樹脂を添加してさらに混練してもよく、また樹脂改質剤と樹脂とを同時に混練機に投入して混練してもよく、樹脂と樹脂改質剤とが均一に混ざるような条件を適宜選択して実施できる。

#### 【0032】

本発明の樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、モールド成形、カレンダー成形、圧縮成形、トランスファ成形などの成形法により成形できる。こうして得られる成形品は、被改質樹脂の特性を保持しつつ、該樹脂よりも優れた特性（例えば、耐衝撃性等の機械的特性、低温での耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐熱性等）を備えている。そのため、本発明の樹脂組成物からなる成形品は、樹脂の特性に応じて、バンパー、ダッシュボード、ラジエターグリル、サイドモールなどの自動車内外装部品、エアコン、テレビなどの家電製品内外装部品、パソコン、デジタルカメラ、携帯電話などの電子機器内外装部品などの耐熱性、耐候性、耐衝撃性を必要とする樹脂成形品等に利用できる。

#### 【実施例】

#### 【0033】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、水素添加天然ゴムの平均分子量及び分子量分布の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー装置（GPC）を用い、以下の条件で行った。

検出器：示差屈折計（RI）

注入液：サンプルの0.1重量%テトラヒドロフラン溶液

溶離液：テトラヒドロフラン

定量：標準ポリスチレン換算

#### 【0034】

##### 製造例1

固形天然ゴム〔商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量（Mw）130万、分子量分布（Mw/Mn）5.7〕140gをトルエン6.86kgに溶解した。この溶液に水分を除去するためモレキュラーシーブを投入し、1日静置した後、モレキュラーシーブを濾去した。オートクレーブに、この濾液と触媒〔RhCl（P

$\text{Ph}_3)_3]$  18 g とを入れ、オートクレーブ内を水素ガスで置換した後、水素ガスを圧入し (8 MPa)、70~75℃に加熱し、96時間攪拌して、水素添加反応を行った。反応後の溶液に、攪拌しながら、メタノールを少量ずつ、完全に固形ゴムが析出まで加えた。固形物を濾過し、メタノールにより洗浄した。この濾過及び洗浄操作を3回繰り返した。後、固形物を60℃で24時間真空乾燥した。得られたゴム状重合体 (水素添加天然ゴム; 粉末状) における水素添加率は100%であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は83万、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は2.7であり、収量は130gであった。得られたゴム状重合体を $^{13}\text{C}$ -NMRにより分析したところ、擬エチレン-プロピレン完全交互共重合構造を有していることが確認された。

#### 【0035】

##### 実施例 1

150±10℃に温度調節された混練機 (ラボプラストミル) に製造例1で得られた水素添加天然ゴム 3 g を投入し、3分間混練して可塑化させた。水素添加天然ゴムが可塑化した後、混練機を200±10℃に温度調節し、ここにPP (ポリプロピレン) [住友化学工業 (株) 製、商品名「AZ564」] 30 g を投入し、3分間混練した。次いで、タルク [キシダ化学 (株) 製、商品名「タルク020-76005」] 6 g を混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3 mm の大きさに粉砕した。粉砕した混練物 (樹脂) を200±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

#### 【0036】

##### 実施例 2

水素添加天然ゴムの使用量を6 g に変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、試験片を得た。

#### 【0037】

##### 実施例 3

150±10℃に温度調節された混練機 (ラボプラストミル) に製造例1で得られた水素添加天然ゴム 6 g を投入し、3分間混練して可塑化させた。水素添加天然ゴムが可塑化した後、ここにポリ乳酸 [(株) 島津製作所製、商品名「ラクティール9030」] 30 g を投入し、3分間混練した。次いで、タルク [キシダ化学 (株) 製、商品名「タルク020-76005」] 6 g を混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3 mm の大きさに粉砕した。粉砕した混練物 (樹脂) を150±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

#### 【0038】

##### 比較例 1

PP (ポリプロピレン) [住友化学工業 (株) 製、商品名「AZ564」] 30 g、及びタルク [キシダ化学 (株) 製、商品名「タルク020-76005」] 6 g を200±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

#### 【0039】

##### 比較例 2

150±10℃に温度調節された混練機 (ラボプラストミル) にNR (天然ゴム) [商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 130万、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 5.7] 6 g を投入し、3分間混練して可塑化させた。天然ゴムが可塑化した後、混練機を200±10℃に温度調節し、ここにPP (ポリプロピレン) [住友化学工業 (株) 製、商品名「AZ564」] 30 g を投入し、3分間混練した。次いで、タルク [キシダ化学 (株) 製、商品名「タルク020-76005」] 6 g を混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3 mm の大きさに粉砕した。粉砕した混練物 (樹脂) を200±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

#### 【0040】

##### 比較例 3

150±10℃に温度調節された混練機（ラボプラストミル）にEPM（エチレンープロピレンゴム）〔住友化学工業（株）製、商品名「エスプレンV0115」〕6gを投入し、3分間混練して可塑化させた。EPMが可塑化した後、混練機を200±10℃に温度調節し、ここにPP（ポリプロピレン）〔住友化学工業（株）製、商品名「AZ564」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉碎した。粉碎した混練物（樹脂）を200±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

#### 【0041】

##### 比較例 4

150±10℃に温度調節された混練機（ラボプラストミル）にSEBS（スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体の水素添加物）〔旭化成工業（株）製、商品名「タフテックH1042」〕6gを投入し、3分間混練して可塑化させた。SEBSが可塑化した後、混練機を200±10℃に温度調節し、ここにPP（ポリプロピレン）〔住友化学工業（株）製、商品名「AZ564」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉碎した。粉碎した混練物（樹脂）を200±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

#### 【0042】

##### 比較例 5

150±10℃に温度調節された混練機（ラボプラストミル）にポリ乳酸〔（株）島津製作所製、商品名「ラクティー9030」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉碎した。粉碎した混練物（樹脂）を150±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

#### 【0043】

##### 比較例 6

150±10℃に温度調節された混練機（ラボプラストミル）にNR（天然ゴム）〔商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量（Mw）130万、分子量分布（Mw/Mn）5.7〕6gを投入し、3分間混練して可塑化させた。NRが可塑化した後、ここにポリ乳酸〔（株）島津製作所製、商品名「ラクティー9030」〕30gを投入し、3分間混練した。次いで、タルク〔キシダ化学（株）製、商品名「タルク020-76005」〕6gを混練機に投入し、2分間混練した。得られた混練物を一旦取り出して室温まで冷却し、直径3mmの大きさに粉碎した。粉碎した混練物（樹脂）を150±10℃に温度調節された射出成形機に投入し、射出成形して試験片を得た。

#### 【0044】

##### 物性評価試験

実施例及び比較例で得られた成形体（試験片）につき、常温耐衝撃強度、低温耐衝撃強度、耐候性、成形外観の測定、評価を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0045】

##### （常温耐衝撃強度）

ASTM D-256に準拠して、アイゾット衝撃強度（ノッチあり）を測定した。

#### 【0046】

##### （低温耐衝撃強度）

-30℃の条件下で、ASTM D-256に準拠した、アイゾット衝撃強度（ノッチあり）を測定した。

#### 【0047】

(耐候性)

J I S K 7219に準拠し、3ヶ月間の屋外暴露を行った。暴露後、試験片の表面状態を目視にて観察し、暴露前と変化がないものを○、小さな亀裂及びクレージングが発生しているものを×とした。

【0048】

(成形外観)

成形体の表面状態を目視で観察し、アバタ及び層間剥離などの無い平滑な表面状態を有するものを○、アバタや層間剥離などが見られ表面が平滑でないものを×とした。

【0049】

【表1】

表 1

	実 施 例			比 較 例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
P P	100	100	0	100	100	100	100	0	0
ポリ乳酸	0	0	100	0	0	0	0	100	100
水素添加天然ゴム	10	20	20	0	0	0	0	0	0
N R	0	0	0	0	20	0	0	0	20
E P M	0	0	0	0	0	20	0	0	0
S E B S	0	0	0	0	0	0	20	0	0
タルク	20	20	20	20	20	20	20	20	20
衝撃強度(J/m) 常温	76	112	58	65	71	83	92	33	52
衝撃強度(J/m) -30℃	14	21	15	10	11	15	16	5	11
耐候性	○	○	○	○	×	○	×	○	×
成形外観	○	○	○	○	×	○	○	○	×

【0050】

実施例1及び2と比較例1との比較から、本発明の樹脂改質剤を樹脂に添加することにより常温耐衝撃性及び低温耐衝撃性が著しく向上することが分かる。実施例2と比較例2～4との対比、実施例3と比較例5～6との対比から、本発明の樹脂組成物からなる成形体は、樹脂に天然ゴム、E P M又はS E B Sを添加して得られる樹脂組成物からなる成形体と比較して、常温耐衝撃性、低温耐衝撃性、耐候性、成形外観に優れることが分かる。このように、本発明によれば、樹脂の本来の特性を保持しつつ耐衝撃性、低温耐衝撃性等を改善できるので、広い分野に使用できると共に、植物由来の原料を用いるため、資源、環境の面でも好ましい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 樹脂に、高い耐候性、耐衝撃性、低温での耐衝撃性及び優れた成形外観を付与できる、環境に配慮した植物を原料とする樹脂改質剤を提供する。

【解決手段】 天然ポリイソプレノイドを水素添加したゴム状重合体又はその変性体からなる樹脂改質剤。ゴム状重合体は、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子であってもよい。ゴム状重合体における天然ポリイソプレノイドの水素添加率は50%以上であるのが好ましい。ゴム状重合体としては、重量平均分子量が20万以上であり、且つ分子量分布が2.0以上であるのが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 2 4 6 9 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 1 1 0 8 5 ]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 2 月 2 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番 2 6 号
氏 名	ニッタ株式会社

特願 2 0 0 4 - 2 4 6 9 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 6 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県常滑市千代ヶ丘 5 丁目 1 番地

氏 名

井上 眞一